

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 101 15 277 A 1**

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 C 57/07
C 07 C 57/05

⑯ Aktenzeichen: 101 15 277.9
⑯ Anmeldetag: 28. 3. 2001
⑯ Offenlegungstag: 13. 6. 2002

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

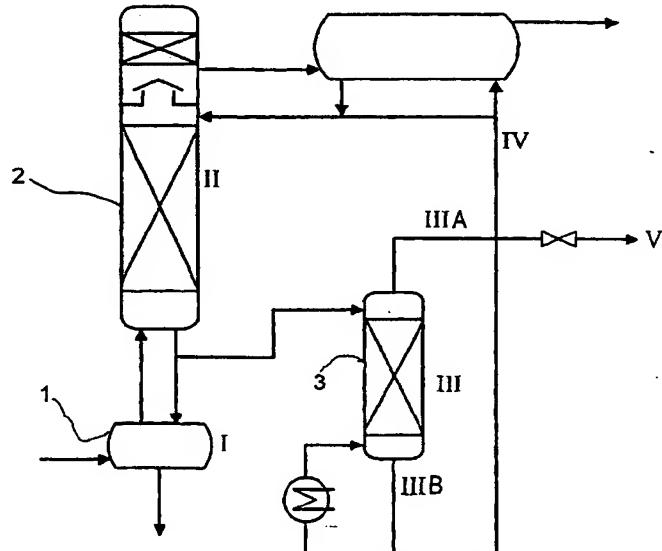
⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑯ Erfinder:
Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Adami, Christoph, Dr., 69469 Weinheim, DE;
Hechler, Claus, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Schröder, Jürgen, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;
Schliephake, Volker, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;
Thiel, Joachim, Dr., 67435 Neustadt, DE; Diehl,
Volker, Dr., 67158 Ellerstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von(Meth)acrylsäure
⑯ Es wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgas einer katalytischen Gasphasenoxidation mit folgenden Verfahrensstufen vorgeschlagen:
I Quenchen des Reaktionsgases durch Siedekühlung mit einem hochsiedenden Lösungsmittel,
II Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem gequencheden Reaktionsgas durch Absorption in das hochsiedende Lösungsmittel,
III rektifikante Auf trennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen ersten Teilstrom IIIA, der überwiegend (Meth)acrylsäure enthält sowie einen zweiten Teilstrom IIIB, der überwiegend das Lösungsmittel enthält,
IV Rückführung des Stroms IIIB in die Verfahrensstufe II,
V destillative Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus dem Strom IIIA, wobei alle in Verfahrensstufe V anfallenden flüssigen Restströme in die Verfahrensstufe I zurückgeführt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure durch Absorption von (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen einer katalytischen Gasphasenoxidation. Der Begriff (Meth)acrylsäure steht im folgenden für die Substanzen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

[0002] (Meth)acrylsäure wird überwiegend durch katalytische Gasphasenoxidation geeigneter Ausgangsstoffe, insbesondere von Propen und/oder Acrolein im Falle der Acrylsäure bzw. von Isobuten und/oder Methacrolein im Falle der Methacrylsäure, hergestellt.

[0003] Zur Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen der katalytischen Gasphasenoxidation sind eine Reihe von Möglichkeiten bekannt, darunter auch die Abtrennung durch Absorption in ein Lösungsmittel.

[0004] Aus DE-B 21 36 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A 24 49 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt. Problematisch ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten, insbesondere bei der destillativen Reinigung der (Meth)acrylsäure, der Anfall von Feststoffen in den Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Gemäß DE-A 43 08 087 kann im Fall der Acrylsäure dieser Feststoffanteil reduziert werden, indem man den relativ unpolaren Lösungsmittelgemisch aus Diphenylether und Diphenyl ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% zufügt; dadurch erhöht sich das Aufnahmevermögen des Lösungsmittelgemisches für die schnutzbildenden Stoffe. Mit steigender Polarität nimmt das Lösungsmittel jedoch zunehmende Mengen an Wasser mit auf; außerdem führt dies zu erhöhten Lösungsmittelverlusten über das Sauerwasser.

[0005] In Gegenwart von Lösungsmitteln bildet die Polyacrylsäure im Bereich höherer Temperaturen, wie sie bei der Gewinnung von (Meth)acrylsäure nach dem gattungsgenäßen Verfahren, insbesondere am untersten Sammelboden der Absorptionskolonne, im Abtriebs- und Sumpfteil der Destillationskolonne sowie in den Wärmetauschern austreten, einen an der Oberfläche der Apparate fest haftenden Schmutz, der nur mit Laugen gelöst werden kann. Analysen haben gezeigt, daß der Schmutz aus einer Mischung aus ca. 10 bis 50 Gew.-% Poly(meth)acrylsäure, Rest Lösungsmittel, besteht.

[0006] Die DE-A 198 38 817 betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen einer katalytischen Gasphasenoxidation, das die Verschmutzungsanfälligkeit in sämtlichen Apparaten, insbesondere den Anfall von nur laugelöslichen Verschmutzungen weitgehend verneidet und somit die Anlagenverfügbarkeit und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessert, mit folgenden Verfahrensschritten:

(I) Quench des Reaktionsgases durch Siedekühlung mit einem hochsiedenden Lösungsmittel,

(II) Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem gequenchten Reaktionsgas durch Absorption in das hochsiedende Lösungsmittel,

(III) Auftrennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen ersten Teilstrom (IIIA), der überwiegend (Meth)acrylsäure enthält sowie in einen zweiten Teilstrom (IIIB), der überwiegend das Lö-

sungsmittel enthält.

(IV) (Meth)acrylsäurefrei Strippen des Teilstroms IIIB mit Inertgas,

(V) Rückführung des gereinigten Lösungsmittels aus Teilstrom IIIB in die Absorptionsstufe II und

(VI) destillative Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus Teilstrom IIIA, wobei alle in Stufe VI anfallenden flüssigen Restströme in die Quenchstufe I zurückgeführt werden.

[0007] In bevorzugter Weise übersteigt dabei die Temperatur in jeder Verfahrensstufe nicht 155°C, bevorzugt 140°C, besonders bevorzugt 120°C.

[0008] Der Begriff flüssige Restströme bezeichnet alle im Verfahren anfallenden flüssigen Ströme, außer dem Hauptproduktstrom.

[0009] Es wurde gefunden, daß bei der destillativen Gewinnung der (Meth)acrylsäure (Stufe VI) Oligomere entstehen, die über die flüssigen Restströme bislang in vorgeschaltete Apparate verschleppt wurden. Indem die Rückführung der flüssigen Restströme aus der destillativen Gewinnung (Stufe VI) in den flüssigen Lösungsmittelkreis verniedert wird, kann die Verschmutzung der vorgeschalteten Apparate weitgehend verhindert werden. Der Anfall an Oligomeren und somit der Feststoffsfall in den der Verfahrensstufe VI vorgeschalteten Apparaten ist beim Verfahren der DE-A 198 38 817 geringer; daher können bislang in den Verfahrensstufen II und IV notwendige Dual-Flow- bzw. Ventilböden durch höher hydrodynamisch belastbare Einbauten, beispielsweise Füllkörper oder Packungen, ausgetauscht werden.

[0010] In den der Destillation (Stufe VI des Verfahrens der DE-A 198 38 817) vorgeschalteten Apparaten bildet die (Meth)acrylsäure im Lösungsmittelstrom Di(meth)acrylsäure. Infolge des niedrigen Temperaturniveaus in sämtlichen der Destillation vorgeschalteten Apparaten kann die im Lösungsmittelstrom gebildete Di(meth)acrylsäure nicht wieder zu (Meth)acrylsäure zurückgespalten werden, mit der Folge von Produktverlusten.

[0011] In dem aus DE-A 198 38 817 bekannten Verfahren wird zwar die (Meth)acrylsäure im Stripper aus dem Lösungsmittel gestript, nicht jedoch die Di(meth)acrylsäure. Ein Teil des in Verfahrensstufe V recycelten und Di(meth)acrylsäure enthaltenden Lösungsmittelstromes wird im bekannten Verfahren dazu benutzt, die (Meth)acrylsäure aus dem in Verfahrensstufe II anfallenden Sauerwasser extraktiv zurückzugewinnen. Dabei wird im Gegenzug zur Extraktion der (Meth)acrylsäure aus dem Sauerwasser in das Lösungsmittel die Di(meth)acrylsäure aus dem Lösungsmittel in das Sauerwasser extrahiert. Das Sauerwasser enthält somit extrahierte Di(meth)acrylsäure, die zusammen mit dem Sauerwasser zur Verbrennung gelangt, was einem Verlust an Wertprodukt in der Größenordnung von etwa 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten (Meth)acrylsäure entspricht.

[0012] Diese Verluste können dadurch verhindert oder reduziert werden, indem erfahrungsgemäß Di(meth)acrylsäure enthaltende Gasgemische auf erhöhte Temperaturen, insbesondere oberhalb von 160°C erwärmt werden, wobei die Rückspaltung zu (Meth)acrylsäure stattfindet.

[0013] Es war somit Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen einer katalytischen Gasphasenoxidation zur Verfügung zu stellen, das nicht nur die Verschmutzungsanfälligkeit sämtlicher Apparate in der Anlage reduziert, sondern darüber hinaus Produktverluste durch Diacrylsäurebildung weitgehend verneidet und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens weiter verbessert.

[0014] Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgas einer katalytischen Gasphasenoxidation mit folgenden Verfahrensstufen:

- I Quenchung des Reaktionsgases durch Siedekühlung mit einem hochsiedenden Lösungsmittel,
- II Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem gequencheden Reaktionsgas durch Absorption in das hochsiedende Lösungsmittel,
- III Auf trennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen ersten Teilstrom IIIA), der überwiegend (Meth)acrylsäure enthält sowie einen zweiten Teilstrom IIIB), der überwiegend das Lösungsmittel enthält,
- IV Rückführung des Stroms IIIB) in die Verfahrensstufe II,
- V destillative Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus dem Strom IIIA), wobei alle in Verfahrensstufe V anfallenden flüssigen Restströme in die Verfahrensstufe I zurückgeführt werden.

[0015] Die Lösung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der (Meth)acrylsäure in der Verfahrensstufe III rektifizierend erfolgt.

[0016] Es wurde gefunden, daß eine rektifizierende Auf trennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen hochsiedenden Lösungsmittels bei Temperaturen, die die im Verfahren der DE-A-198 38 817 definierte Maximaltemperatur von 155°C überschreiten, durchaus möglich ist, ohne daß dabei das Problem der Verschmutzung der Anlage auftritt, wenn die Bedingung eingehalten wird, daß alle in der destillativen (Gewinnung/Verfahrensstufe V im Verfahren der vorliegenden Erfindung) anfallenden flüssigen Restströme in die Quenchstufe I zurückgeführt werden.

[0017] Darüber hinaus wird gegenüber dem aus DE-A 198 38 817 bekannten Verfahren der Kompressor für das Kreisgas, das dort als Strippgas zur Freistripping des Lösungsmittelstroms von (Meth)acrylsäure eingesetzt wird (dort Verfahrensstufe IV) zu ca. 30% entlastet, da im vorliegenden Verfahren die Stripping entfällt.

[0018] Als hochsiedend werden vorliegend Lösungsmittel bezeichnet, deren Siedepunkt höher ist als der Siedepunkt des jeweils angestrebten Hauptprodukts (ca. 141°C für Acrylsäure bzw. ca. 161°C für Methacrylsäure, jeweils bei Normaldruck).

[0019] Ausgangsgemisch für das vorliegende Verfahren sind die Reaktionsgase aus der katalytischen Gasphasenoxidation von C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen oder Vorstufen davon zu Methacrylsäure. Das Verfahren wird im folgenden für Acrylsäure beschrieben, es gilt jedoch analog auch für die Methacrylsäure.

[0020] Besonders vorteilhaft ist die katalytische Gasphasenreaktion von Propen und/oder Acrolein zu Acrylsäure in Luft oder molekularem Sauerstoff nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben genannten Druckschriften beschrieben sind. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 450°C und ggf. erhöhtem Druck gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Bismut und Eisen in der 1. Stufe (Oxidation von Propen zu Acrolein) und der Oxide von Molybdän und Vanadium in der 2. Stufe (Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure) eingesetzt.

[0021] Wird Propan als Ausgangsstoff verwendet, so kann dieses zu einem Propen/Propan-Gemisch umgesetzt werden durch: katalytische Oxidhydrerierung, wie z. B. in Catalysis

Today 24 (1995), 307 313 oder US-A-5 510 558 beschrieben: durch homogene Oxidhydrerierung, wie z. B. in EP-A-0 253 409, EP-A-0 293 224, DE-A-195 08 558 oder EP-A-0 117 146 beschrieben. Bei Einsatz eines Propen-/Propan-

5 Gemischs wirkt Propan als Verdünnungsgas. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70% Propen und 30% Propan) oder Crackerpropen (95% Propen und 5% Propan) oder Propen aus einer konventionellen Propandehydrierung (99,5% Propen und 0,5% Propan). Grundsätzlich können Propen-/Propan-Gemische aus Sauerstoff und Stickstoff jeder Zusammensetzung zu Acrolein und Acrylsäure oxidiert werden, sowie Propen aus einer vorgesetzten Propandehydrierung ohne vorherige Propen-/Propen-Trennung (20% Propen und 80% Propan).

15 [0022] Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Produkten vorteilhaftweise ein inertes Verdünnungsgas, z. B. Kreisgas (siehe unten), Luftstickstoff, einen oder mehrere gesättigte C₁- bis C₆-Kohlenwasserstoffe, insbesondere 20 Methan und/oder Propan und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist salzbadgekühlte Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit dem 25 Oxidationskatalysator gefüllt sind, da bei diesen die bei der Reaktion freiwerdenden Wärme sehr gut durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

30 [0023] Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als Nebenkomponenten im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Propan, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Säuren und Aldehyde, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,01 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 35 40 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% der Summe aus Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 95 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 95 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 45 50 100 Gew.-% Reaktionsgas, enthalten.

[0024] Die Verfahrensstufen zur Abtrennung der Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch werden im folgenden beschrieben:

Verfahrensstufe I

[0025] Das heiße Reaktionsgas wird durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator oder Quenchapparat, vor der Absorption abgekühlt. Hierfür eignen sich insbesondere Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren. Dabei kondensieren die schwiersiedenden Nebenkomponenten des Reaktionsgases in das nicht verdampfte Lösungsmittel. Außerdem ist die Teilverdampfung des Lösungsmittels ein Reinigungsschritt für das Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teilstrom des nicht verdampften Lösungsmittels, vorzugsweise 1 bis 10% des der Absorptionskolonne zugeführten Massenstroms, abgezogen und einer Lö-

sungsmittelreinigung unterworfen. Hierbei wird das Lösungsmittel überdestilliert und zurück bleiben die schwiersiedenden Nebenkomponenten, die bei Bedarf weiter eingedickt entsorgt, z. B. verbrannt, werden können. Diese Lösungsmitteldestillation dient der Vermeidung einer zu hohen Konzentration an Schwiersiedern im Lösungsmittelstrom. Das überdestillierte Lösungsmittel wird vorzugsweise dem beladenen Lösungsmittelstrom aus der Absorptionskolonne zugeführt.

Verfahrensstufe II

[0026] In der Verfahrensstufe II werden die Acrylsäure und ein Teil der Nebenkomponenten aus dem Reaktionsgas durch Absorption in einem hochsiedenden Lösungsmittel abgetrennt. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des hochsiedenden Lösungsmittels wenigstens 20°C, insbesondere 50°C, stärker bevorzugt 70°C über dem Siedepunkt der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Bevorzugte Lösungsmittel, wobei in vorliegender Anmeldung der Begriff Lösungsmittel auch Lösungsmittelgemische umfasst, haben Siedepunkte (bei Normaldruck) von 180 bis 400°C, insbesondere von 220 bis 360°C. Geeignete Lösungsmittel sind hochsiedende, extrem hydrophobe Lösungsmittel, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, wie z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Mittelölsfraktionen aus der Paraffindestillation, oder Äther mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen vorteilhafterweise ein polares Lösungsmittel, wie das in DE-A-43 08 087 offenbare 1,2-Dimethylphthalat, zugesetzt wird. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffstetone enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäurenethylester, Benzoesäurecethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylkane, z. B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere.

[0027] Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, bezogen auf 100 Gew.-% Diphenyl und Diphenylether, wie z. B. das im Handel erhältliche Diphyl®. Vorzugsweise enthält dieses Lösungsmittelgemisch weiterhin ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch. Dadurch reduziert sich die Verschmutzungsanfälligkeit der Anlagen.

[0028] Vorliegend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwiersieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigeren Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

[0029] Die Absorption erfolgt in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die vorzugsweise mit Dual-Flow-Böden und/oder Ventilböden oder mit Füllkörpern oder strukturierten Packungen bestückt ist, und die von oben mit Lösungsmittel beaufschlagt wird. Das gasförmige Reaktionsprodukt und gegebenenfalls verdampftes Lösungsmittel aus dem Quenchapparat werden von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionsstempelatur abgekühlt. Die

Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d. h. erwärmtes Lösungsmittel wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt.

5 Nach der Absorption befinden sich alle Schwiersieder, der größte Teil der Acrylsäure sowie ein Teil der Leichtsieder im Lösungsmittel.

[0030] Das verbleibende, nicht absorbierte Reaktionsgas wird weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der 10 leichtsiedenden Nebenkomponenten, insbesondere Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation davon abzutrennen. Dieses Kondensat wird im folgenden Sauerwasser genannt. Der verbleibende Gasstrom besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser teilweise wieder als Verdünnungsgas, im folgenden Kreisgas genannt, den Reaktionsstufen zugeführt. Der Luftstickstoff und ein Teil der nichtkondensierten Nebenkomponenten werden als Abgas ausgeschleust und vorzugsweise verbrannt.

Verfahrensstufe III

[0031] In der Verfahrensstufe III wird der Sumpfstrom aus der Gegenstromabsorptionskolonne, der neben dem Lösungsmittel etwa 10 bis 40 Gew.-% (Meth)acrylsäure, alle Schwiersieder sowie einen Teil der Leichtsieder enthält, im oberen Bereich einer Rektifikationskolonne aufgegeben, und in der Rektifikationskolonne bei einer Sumpftemperatur von 165 bis 210°C, bevorzugt von 180 bis 200°C, besonders bevorzugt von 190 bis 195°C und entsprechenden Drücken von 100 bis 500 mbar, bevorzugt 180 bis 350 mbar und besonders bevorzugt 250 bis 290 mbar in einen Kopfstrom aufgetrennt, der überwiegend, d. h. etwa 70 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylsäure, alle Leichtsieder, einen Teil der Schwiersieder sowie Reste des Lösungsmittels enthält und einen Sumpfstrom, der überwiegend das Lösungsmittel und geringe Anteile, von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthält. Der Kopfstrom IIIA wird zur destillativen Gewinnung der (Meth)acrylsäure (Verfahrensstufe V) weitergeleitet, und der Sumpfstrom IIIB wird in der Verfahrensstufe IV in die Absorptionsstufe II zurückgeführt, d. h. auf die Gegenstromabsorptionskolonne in den oberen Bereich aufgegeben.

[0032] Bezuglich der trennwirksamen Einbauten in die Rektifikationskolonne gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen. Es können gleichermaßen Siebböden, Dual-Flow-Böden, Ventilböden, Füllkörper oder Packungen eingesetzt werden, bevorzugt jedoch Dual-Flow-Böden.

[0033] Die destillative Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus Teilstrom IIIA erfolgt bevorzugt in folgenden Verfahrensschritten:

V-I Abtrennung eines Reststroms (a), der neben (Meth)acrylsäure die Leichtsieder, sowie einen Teil der Mittelsieder und einen Teil der Schwiersieder enthält, sowie eines Teilstroms (b), der vollständig oder nahezu vollständig frei von Leichtsiedern ist und

V-II Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus dem Teilstrom (b).

60 [0034] Die Abtrennung der Acrylsäure aus Strom IIIA (Stufe V) erfolgt destillativ, wobei grundsätzlich jede Art von Destillationskolonnen verwendet werden kann. Vorteilhafterweise wird hierzu eine Trennblechkolonne mit zwei Kondensatoren und einem Verdampfer verwendet. Als Einbauten eignen sich in besonderem Maße Dual-Flow-Böden. Die Dual-Flow-Böden sorgen für die notwendige Benetzung der Kolonnenwände mit stabilisierter Flüssigkeit. Unter-

stützt wird diese Benetzung durch Sprühdüsen, die sonst trockene Flächen (z. B. die Haube am Kolonnenkopf) mit stabilisierter Flüssigkeit benetzen.

[0035] Der Teilstrom IIIA wird kondensiert und läuft durch die Kolonne V-I abwärts. Im Gegenzug steigt Dampf, vorwiegend dampfförmige Acrylsäure, aus dem Sumpf nach oben undstrippt dabei die Leichtsieder aus der Flüssigkeit, so daß der im Sumpf ankommende Flüssigkeitsstrom (b) nahezu leichtsiederfrei ist. Bei der Stripping bleiben dagegen die Mittelsieder und Schwersieder überwiegend in der Flüssigkeit und reduzieren die Polymerisationsneigung der Acrylsäure während des Strippvorgangs.

[0036] Am Kopf der Kolonne wird dann nach einer Kondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom (a) abgezogen. Da dieser Strom aber noch Acrylsäure enthält, wird dieser aus der Destillationsstufe V vorteilhafterweise nicht verworfen, sondern in die Quenchesstufe I oder die Absorptionsstufe II zurückgefahren.

[0037] Die bevorzugten Betriebsparameter in der Abtriebskolonne (Verfahrensstufe V-I) sind:

Kopfdruck < 300 mbar, insbesondere < 200 mbar, besonders bevorzugt < 150 mbar, Sumpftemperatur < 150°C, insbesondere < 140°C, besonders bevorzugt < 130°C und Acrylsäurekonzentration im Sumpf von 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-%.

[0038] Die Gewinnung der Acrylsäure aus dem Teilstrom b erfolgt bevorzugt durch Austrennen des Teilstroms b in einen ersten, Rohacrylsäure enthaltenden Teilstrom, der gegebenenfalls weiter gereinigt werden kann, sowie einen Teilstrom c. Die Verfahrensstufe V-II erfolgt bevorzugt destillativ in einer Auftriebskolonne.

[0039] Bevorzugt haben die Abtriebskolonne für die Verfahrensstufe V-I und die Auftriebskolonne für die Verfahrensstufe V-II einen gemeinsamen Sumpf. Der als Ergebnis der Verfahrensstufe VI-I im gemeinsamen Sumpf von Abtriebs- und Auftriebskolonne anfallende Teilstrom b wird in Verfahrensstufe VI-II in der Auftriebskolonne aufgetrennt. Dabei fällt im Kolonnensumpf ein Teilstrom c an, der vorwiegend das Lösungsmittel enthält und der, gegebenenfalls nach einer Reinigung, insbesondere durch Verdampfung in einem Quench, in die Absorptionsstufe rezirkuliert wird. In der Auftriebskolonne steigt der vollständig oder nahezu vollständig von Leichtsiedern freie Dampf nach oben, wobei die Mittelsieder und Schwersieder durch den flüssigen Rücklauf aus dem Dampf ausgewaschen werden. Am Kolonnenkopf wird der Brüden kondensiert, ein Teil wird am Kopf als Produkt abgezogen, der Rest ist flüssiger Rücklauf. Das Produkt ist Acrylsäure, die weitgehend frei ist von Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern. Diese Acrylsäure wird Roh-Acrylsäure genannt.

[0040] Die in Stufe V erhaltene Roh-Acrylsäure enthält, jeweils bezogen auf die Roh-Acrylsäure, vorzugsweise 98 bis 99,8 Gew.-%, insbesondere 98,5 bis 99,5 Gew.-% Acrylsäure und 0,2 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% Verunreinigungen, wie z. B. Essigsäure, Aldehyde und Maleinsäureanhydrid. Diese Acrylsäure kann, sofern die Anforderungen an ihre Reinheit nicht sehr hoch sind, gegebenenfalls bereits zur Veresterung verwendet werden.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Sauerwasser, das noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, mit einem kleinen Teilstrom des nahezu Acrylsäure-freien Lösungsmittel (aus Stufe IV) extraktiv behandelt. Der wäßrige Strom aus der Sauerwasserextraktion kann, was insbesondere bei Vorhandensein von Umweltschutzauflagen erforderlich sein kann, eingengt werden, bevor er verbrannt wird.

[0042] Besonders bevorzugt wird jedoch die Verfahrensstufe V, d. h. die destillative Gewinnung der Acrylsäure aus

dem Kopfstrom aus der Verfahrensstufe III, in einer Trennwand- oder in einer Multishalftkolonne, wie in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A 100 02 806 beschrieben, durchgeführt.

[0043] Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung sowie anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0044] Es zeigen im einzelnen:

[0045] Fig. 1 die schematische Darstellung einer Anlage nach dem Stand der Technik und

[0046] Fig. 2 die schematische Darstellung einer Anlage nach der Erfindung.

[0047] Im folgenden wird zunächst als Vergleichsbeispiel die Gewinnung von Acrylsäure nach dem herkömmlichen Verfahren in einer Anlage entsprechend Fig. 1 beschrieben: Ein Gasstrom aus der Gasphasenoxidation zu Acrylsäure von 2900 Nl/h, einer Temperatur von 270°C und einem Druck von 1,6 bar mit den Hauptkomponenten (jeweils in Gew.-%)

20 Stickstoff (75),
Sauerstoff (3),
Acrylsäure (12),
Wasser (5),
CO (1), CO₂ (3), Rest, d. h. weitere Komponenten (1)

[0048] wurde in einem Venturiquench 1 durch direkten Kontakt mit im Bereich des engsten Querschnitts des Venturi-Rohres angebrachten Schlitzten eingedüster Quenchflüssigkeit (140-150°C) aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat, Rest andere

30 Komponenten auf eine Temperatur von 150°C abgekühlt. Anschließend wurde in einem nachgeschalteten Tropfenabschneider (Vorlagebehälter mit oben weggeführtem Gasrohr) der tropfenförmig flüssig gebliebene Anteil der Quenchflüssigkeit von der aus Reaktionsgas und verdampfter Quenchflüssigkeit bestehenden Gasphase abgetrennt und in einem Kreislauf zum Venturiwäscher rückgeführt. Ein Teilstrom der rückgeföhrten Quenchflüssigkeit wurde dabei einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei die Quenchflüssigkeit überdestilliert wurde und schwersiedende

40 Nebenkomponenten, die verbrannt wurden, zurückblieben.

[0049] Die eine Temperatur von ca. 150°C aufweisende Gasphase wurde in den unteren Teil einer Füllkörperabsorptionskolonne 2 geführt (3 m hoch; Doppelmantel aus Glas; Innendurchmesser 50 mm; drei Füllkörperzonen der Längen (von unten nach oben) 90 cm, 90 cm und 50 cm; die Füllkörperzonen waren von unten nach oben wie folgt thermostatiert: 90°C, 60°C, 20°C; die vorletzte und die letzte Füllkörperzone waren durch einen Kaminboden getrennt; die Füllkörper waren Metallwendeln aus Edelstahl mit einem

50 Wendeldurchmesser von 5 mm und einer Wendellänge von 5 mm; unmittelbar oberhalb der mittleren Füllkörperzone wurde das Absorptionsmittel zugeführt und dem Gegenstrom von 2900 g/h des gleichfalls aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat und Rest aus anderen Komponenten zusammengesetzten, mit einer Temperatur von 50°C aufgegebenen Absorptionsmittels, ausgesetzt.

[0050] Das in der Absorptionskolonne 2 die zweite Füllkörperzone nach oben verlassende nicht absorbierte Gasgemisch wurde in der dritten Füllkörperzone weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der darin enthaltenen Nebenkomponenten z. B. Wasser und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird Sauerwasser genannt. Zur Erhöhung der Trennwirkung wurde ein Teil des Sauerwassers oberhalb der dritten Füllkörperzone der Absorptionskolonne 2 mit einer Temperatur von 20°C in die Absorptionskolonne 2 rückgeführt. Die Entnahme des Sauerwassers erfolgte unterhalb der obersten Füllkörperzone vom

dort angebrachten Kaminboden. Das Verhältnis von rückgeführten zu abgezogenem Sauerwasser betrug 200 g/g. Das entnommene Sauerwasser enthielt neben 97,5 Gew.-% Wasser auch noch 0,8 Gew.-% Acrylsäure. Diese kann bei Bedarf wie in der DlI-A 196 00 955 beschrieben rückgewonnen werden. 1600 Nl/h des die Absorptionskolonne 2 letztlich verlassenden Gasstromes wurden als Kreisgas in die Propenoxidation rückgeführt. Der Rest wurde verbrannt.

[0050] Der Ablauf der Absorption kolonne 2 wurde auf einen Zwangsumlaufentspannungsverdampfer 5 gegeben, der bei 60 mbar und 105°C betrieben wurde. Dabei wurde ein mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom von 5230 g/h (Hauptkomponenten, jeweils in Gew.-%: Lösungsmittel 61, Acrylsäure 30, Essigsäure 8118 ppm, Maleinsäureanhydrid 2000 ppm) in einen ersten Teilstrom IIIA von 2160 g/h, der überwiegend Acrylsäure enthielt (Hauptkomponenten, jeweils in Gew.-%: Lösungsmittel 20, Acrylsäure 77 und Essigsäure 0,22) sowie einen zweiten Teilstrom IIIB von 3070 g/h, der überwiegend das Lösungsmittel enthielt (Hauptkomponenten jeweils in Gew.-%: Lösungsmittel 83, Acrylsäure 5 und Essigsäure 636 ppm) aufgetrennt.

[0051] Der Teilstrom IIIB wurde auf den Kopf der Strippkolonne 3 aufgegeben. Als Strippgas wurde ein Luftstrom von 600 Nl/h eingesetzt. Auf den Kopf der Strippkolonne 3 wurde der Teilstrom IIIB aus dem Verdampfer gegeben; die Strippkolonne 3 diente hier Abreinigung des Lösungsmittels von Acrylsäure (Verfahrensstufe IV). Das von Acrylsäure gereinigte Lösungsmittel wurde aus dem Sumpf der Strippkolonne 3 abgezogen und zum Kopf der Absorptionskolonne 2 rezirkuliert. Der Diacrylsäuregehalt im Lösungsmittel betrug 2,0 Gew.-%.

[0052] Der im Verdampfer 5 anfallende Teilstrom IIIA wurde in einem Wärmetauscher 6 bei 100 mbar kondensiert und das Kondensat wurde auf den 28. Boden der zweigeteilten Rektifikationskolonne 4, und zwar deren Abtriebsteil, zugeführt. Im Abtriebsteil der Rektifikationskolonne 4 fand die Verfahrensstufe VI-I statt, d. h. aus dem Teilstrom IIIA wurden mit Acrylsäuredampf im Gegenstrom die Leichtsieder ausgestript, wogegen die Mittelsieder und Schwersieder überwiegend in der Flüssigkeit verblieben. Aus dem Sumpf des Abtriebsteils der Rektifikationskolonne 4 wurde ein nahezu leichtsiederfreier Strom b (Hauptkomponenten in Gew.-%: Lösungsmittel 28, Acrylsäure 71, Essigsäure 721 ppm, Maleinsäureanhydrid 4026 ppm). Der Teilstrom b wurde dem gemeinsamen Verdampfer 7 des Abtriebsteils und des Auftriebsteils der Rektifikationskolonne 4 zugeführt, aus dem Verdampfer 7 wurde ein Reststrom c abgezogen (480 g/h, Hauptkomponenten, in Gew.-%: Lösungsmittel 87, Acrylsäure 10, Maleinsäureanhydrid 7000 ppm) und dem Venturiquench 1 zugeführt. Der die Roh-Acrylsäure enthaltende Brüdenstrom aus dem Verdampfer 7 wurde zwecks Gewinnung der Acrylsäure (Verfahrensstufe VI-II) dem Auftriebsteil der Rektifikationskolonne 4 zugeführt und durch den Acrylsäurerücklauf von Mittelsiedern und Schwersiedern gereinigt. Am Kopf des Auftriebsteils der Rektifikationskolonne 4 wurde ein Strom von 420 g/h des Hauprodukts Acrylsäure abgezogen, der noch 1500 ppm Essigsäure und 50 ppm Maleinsäureanhydrid enthielt. Der Brüden aus dem Abtriebsteil der Rektifikationskolonne 4, dem Apparat in dem die Verfahrensstufe VI-I stattfand, wurde als Reststrom a mit 95 Gew.-% Acrylsäure, 0,8 Gew.-% Lösungsmittel und 3,6 Gew.-% Essigsäure kondensiert und ebenfalls dem Venturiquench 1 zugeführt.

[0053] Nach der Extraktion des Sauerwassers mit einem Teilstrom des in Verfahrensstufe V rezirkuliertem Lösungsmittelstroms betrug der Diacrylsäuregehalt des Sauerwassers, das der Verbrennung zugeführt wurde, 2,6 Gew.-%.

[0054] Ein Ausführungsbeispiel für das erfindungsge-

mäßige Verfahren wird im folgenden, in Verbindung mit Fig. 2, beschrieben.

[0055] Die Verfahrensstufen I und II waren gegenüber dem Verfahren aus dem Stand der Technik unverändert. Abweichend davon wurde die Sumpflüssigkeit aus der Absorptionskolonne II auf eine Rektifikationskolonne III in deren oberen Bereich ausgegeben, in der in der Verfahrensstufe III die Auf trennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen Kopfstrom, der überwiegend, d. h. 70 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, alle Leichtsieder und einen Teil der Schwersieder sowie Reste des Lösungsmittels und einen Sumpfstrom, der den überwiegenden Teil des Lösungsmittel und Restanteile von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthielt, durchgeführt wurde. Die Rektifikationskolonne war mit 9 Dual-Flow-Böden ausgestattet und sie wurde bei einer Sumpftemperatur von 195°C betrieben. Der flüssige Sumpfstrom IIIB enthielt 0,8 Gew.-% Diacrylsäure und wurde im Verfahrensschritt IV in die Absorptionsstufe II rezykliert. Nach der Extraktion des Sauerwassers mit einem Teilstrom des in Verfahrensstufe IV rezyklierten Lösungsmittelstroms betrug der Diacrylsäuregehalt des Sauerwassers, das der Verbrennung zugeführt wurde, 1,0 Gew.-%.

[0056] Der dampfförmige Kopfstrom IIIA wurde zur Destillation, Verfahrensstufe V, weitergeleitet, die wie im Vergleichsbeispiel gestaltet und unter gleichen Prozeßbedingungen betrieben wurde und zu einem Produkt mit gleicher Qualität wie im Vergleichsbeispiel führte.

[0057] Im erfindungsgemäßen Verfahren konnten somit durch die hohe Sumpftemperatur im Verfahrensschritt III die Acrylsäureverluste über das Sauerwasser in Form von Diacrylsäure mehr als halbiert werden. Für das Gesamtverfahren bedeutet das eine Erhöhung der Produktausbeute von 0,5%. Da Acrylsäure in Produktionsanlagen im 100.000 Jahrestonnen-Maßstab erzeugt wird, stellt die Erhöhung der Produktausbeute um 0,5% einen signifikanten wirtschaftlichen Vorteil dar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgas einer katalytischen Gasphasenoxidation mit folgenden Verfahrensstufen:

I Quenching des Reaktionsgases durch Siedekühlung mit einem hochsiedenden Lösungsmittel,

II Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem gequenched Reaktionsgas durch Absorption in das hochsiedende Lösungsmittel,

III Auf trennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen ersten Teilstrom IIIA, der überwiegend (Meth)acrylsäure enthält sowie einen zweiten Teilstrom IIIB, der überwiegend das Lösungsmittel enthält,

IV Rückführung des Stroms IIIB in die Verfahrensstufe II,

V destillative Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus dem Strom IIIA), wobei alle in Verfahrensstufe V anfallenden flüssigen Restströme in die Verfahrensstufe I zurückgeführt werden,

dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe III rektifikativ erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe III in einer Rektifikationskolonne bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 165 bis 210°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe III in einer Rektifikations-

kolonne bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 180 bis 200°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe III in einer Rektifikationskolonne bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 190 bis 195°C durchgeführt wird. 5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensstufe III eine Rektifikationskolonne mit Dual-Flow-Böden eingesetzt wird. 10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe V in einer Multishaft-Kolonne durchgeführt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG.1

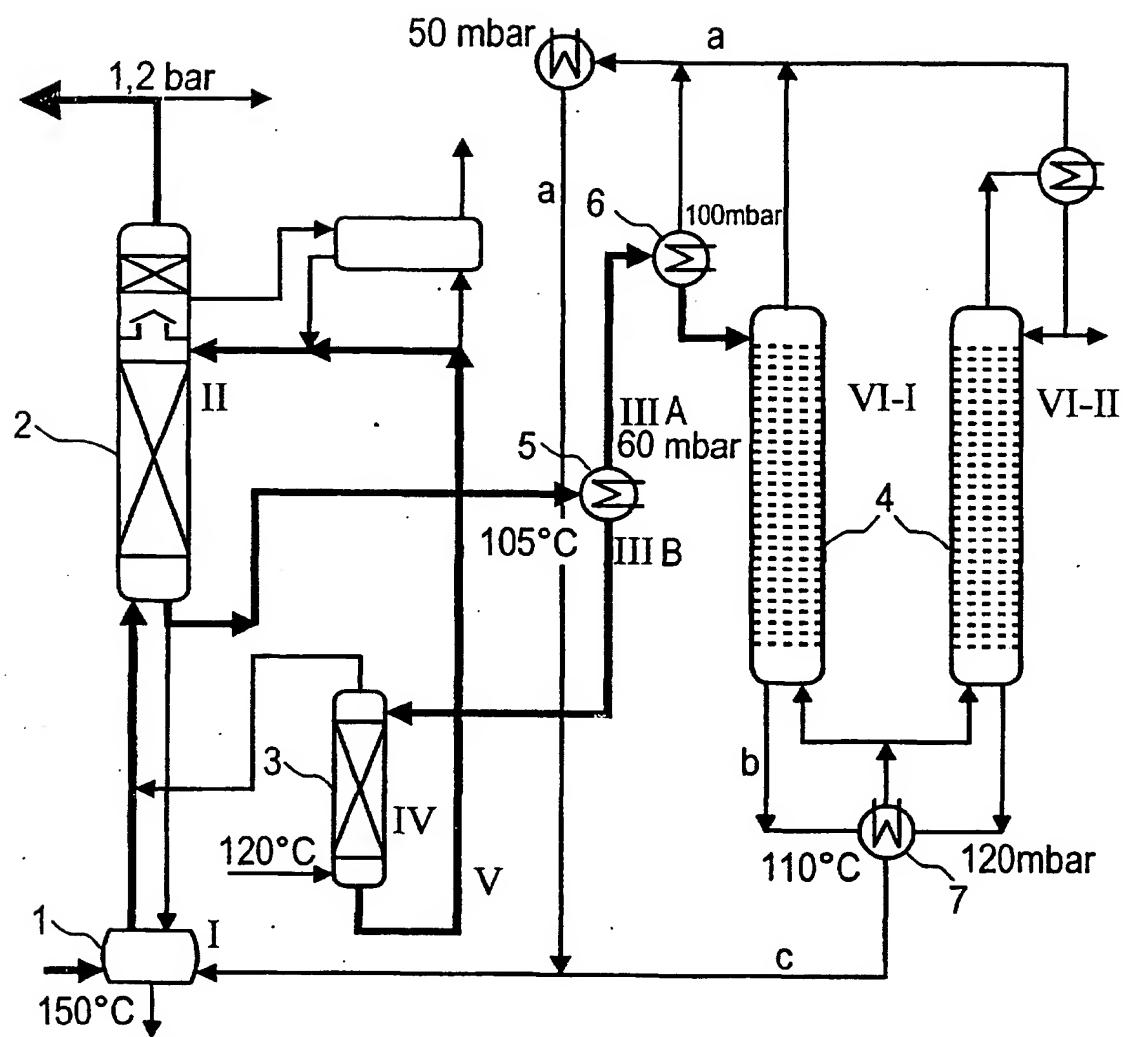


FIG.2

